

氏 名	SANPON VANTASIN
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士（理学）
学 位 記 番 号	甲理第168号（文部科学省への報告番号甲第598号）
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2016年3月17日
学 位 論 文 題 目	<b>Nanoscale characterization of graphene and polymer blends using tip-enhanced Raman spectroscopy and 3D surface-enhanced Raman spectroscopy</b>
論 文 審 査 委 員	（主査） 教 授 尾 崎 幸 洋 （副査） 教 授 玉 井 尚 登 教 授 金 子 忠 昭 伊 藤 民 武（産業技術総合研究所 生体ナノ計測研究グループ 主任研究員）

表面増強ラマン散乱（Surface-enhanced Raman scattering: SERS）を用いると単一分子からのラマンスペクトル測定も可能になる。したがって SERS に基づくいろいろな超高感度分析が可能になる。単一分子の SERS 測定の成功以来、SERS の機構解明の研究が急速に進んできた。それにともないどのようにすれば、SERS スペクトルがより高感度で、しかも再現性よく測定できるかも明らかになってきた。SERS の応用の実用化に一步近づいたと言えよう。

SERS は高い増強効果を持つ反面、金属ナノ構造体近傍の分子からの信号のみが増強されるため、測定する場所を自由に選択することは難しい。そこでプラズモンを発生させる金属ナノ構造体をコントロールできないかという問いが生まれた。原子間力顕微鏡（AFM）等につかわれるナノメートルオーダーの短針先端を、増強電場の発生源に使うことで、サンプルの任意の場所の微小空間からのラマンスペクトルを非常に高感度に測定することができる。これがチップ増強ラマン散乱（tip-enhanced Raman scattering: TERS）である。

学位申請者は SERS と TERS を用いて二つの新規性の高い研究を行った。一つは TERS を用いたグラフェンのナノスケールでのキャラクタリゼーションで、約70 nm の空間分解能でエピタキシャルグラフェンの局所ナノ構造を調べた。もう一つは三次元 SERS イメージングの研究で、申請者はこの方法を開発するとともに、この方法を用いたポリマーブレンドと二層ポリマーのキャラクタリゼーションの研究を行った。

## 論 文 内 容 の 要 旨

### 第一章

本論文は三章からなる。第一章では4H-SiC（000 $\bar{1}$ ）上に成長したエピタキシャルグラフェンの局所ナノ構造を TERS で研究した結果について述べている。色々なタイプのグラフェンの中で SiC 上に成長したエピタキシャルグラフェンは、その大きなシート領域に非常に少ない欠陥のために注目を集めている。この章において学位申請者は、グラフェンのステップ、リッジ、バリーなど局所ナノ構造を調べるのにノンコンタクトモードの AFM を用いた TERS が非常に有効であることを示した。

グラフェンのリッジ構造はグラフェンと SiC の熱膨張係数の違いによってグラフェン合成時にできるものである。申請者はこの研究から、約70nm の空間分解能を持つ TERS が個々のナノ構造のキャラクタリゼー

ションに十分に適用できることを示した。TERS スペクトルの解析から、ナノリッジ上における局所歪みとサブマイクロメートルの大きさのひびにおけるグラフェン量の減少を検出することができた。ナノリッジ上の歪み緩和については定量的に見積もることに成功した。この章の研究結果から申請者は、エピタキシャルグラフェン上のナノリッジが圧縮応力に対する緩和として形成されるというこれまでに提案されていたメカニズムを実証した。

## 第二章

第二章はグラフェンマイクロアイランドの TERS に関するものである。申請者は圧縮歪み緩和の研究をさらに進めるため、TERS を用いてグラフェンシートとグラフェンマイクロアイランドでナノリッジ構造を比較した。グラフェンマイクロアイランドは顕微ラマンイメージングでは高い均質性を示したが、TERS ではリッジ構造によるナノスケールでの歪みが観測された。申請者は AFM（原子間力顕微鏡）と TERS をあわせ用いて個々のナノリッジ構造のキャラクタリゼーションを行い、ナノリッジの歪みについては、これまで Hu らによって提案されていた“Si vapor trapping mechanism”は成り立たず、“Compressive strain relaxation mechanism”で十分に説明できることを示した。

## 第三章

第三章は三次元 SERS(3D SERS)イメージング法の確立とその応用に関するものである。3D SERS イメージングの報告はこれまで1件だけあるが、彼らのものは3次元基板を用いていないので真に3DSERS イメージングとは言えない。申請者の3D SERS イメージングは3次元の対称性の高い（6脚の正八面体構造）ナノポーラス銀微粒子を用いた真の3D SERS イメージングである。この粒子は化学的に合成されるので、大量に供給することができる。しかも非常に多くのナノポーラスを持つので、非常に高い SERS 活性を示す。申請者はこの銀微粒子を用いて3D SERS イメージングを確立した。

3D SERS イメージングの偏光依存性について調べたが、偏光はナノスケールの励起パターンでは影響を与えるものの、3D SERS イメージングでは偏光依存性を示さないということがわかった。また、3D SERS イメージングの測定から下の3本の脚が上の3本の脚から影響を受ける“Shadow effect”を観測した。

申請者は3D SERS イメージングの応用として1) ポリマーブレンドと、2) 2層ポリマーを取り上げた。ポリマーブレンドの3D SERS イメージングではポリマーブレンドの不均一性が見事に観測された。2層ポリマー系ではz軸方向の空間分解能の改良が観測された。この方法はポリマー中のラマン散乱の屈折等の基本的な問題について解決を与える可能性がある。

## 論文審査結果の要旨

本論文は、最近非常に注目されている表面増強ラマン散乱（surface-enhanced Raman scattering; SERS）とチップ増強ラマン散乱（tip-enhanced Raman scattering; TERS）の新しい展開に関するものである。TERS に関しては、TERS を用いてグラフェンなどの新規ナノ物質の個々のナノ構造を数十 nm の空間分解能で研究した結果について報告している。一方、3D SERS イメージングについては、非常に対称性の高いナノポーラス銀微粒子を用いて3次元空間における SERS 情報をイメージングで表示することについて述べている。

本研究の新規性、独創性をまとめると以下のようになる。

- 1) グラフェンのステップ、リッジなど局所ナノ構造を調べるのにノンコンタクトモードの AFM を用いた

TERS が非常に有効であることを示した。この方法はグラフェンに限らず一般にソフトマテリアルの非破壊局所分析に有効であると考えられる。

2) TERS を用いて4H-SiC (000 $\bar{1}$ ) 上に成長したエピタキシャルグラフェンのC面上の個々の局所ナノ構造について調べ、ナノリッジ上での不均一な歪みを観測するのに成功した。これは多くの研究者によって提案されていた“Compressive strain relaxation mechanism (圧縮歪み緩和機構)”を支持する直接的な証拠を初めて与えるものである。またリッジの歪み緩和を初めて定量的に見積もることに成功した。

3) グラフェンマイクロアイランドのナノリッジ構造の“topology”と“spectroscopy”の関係をAFM(原子間力顕微鏡)とTERSを用いて調べ、“Si vapor trapping mechanism”が成り立たないことを示した。

4) 6脚の正八面体構造を持つ非常に対称性の高いナノポーラス銀微粒子を用いて3D SERS イメージング法を始めて確立した。

5) 3D SERS イメージングの応用として(1) ポリマーブレンドと、(2) 2層ポリマーを取り上げた。ポリマーブレンドの3D SERS イメージングではポリマーブレンドの不均一性が3次元的に見事に観測された。2層ポリマー系ではz軸方向の空間分解能の改良が観測された。

このように申請者の研究はきわめて新規性、独創性にとみ、SERS,TERS の分野に大きなインパクトを与えつつある。TERS 法によるグラフェンナノ構造の研究は、今後さらに高い空間分解能での研究、低温、高真空下での TERS 測定に発展しつつある。3D SERS イメージングはさらなる応用展開、あるいは溶液中での3D SERS 測定などが期待される。

本論文の内容はすでにJ. Phys. Chem. C と Phys. Chem. Chem. Phys. に各1編の論文として公表されている。また1編の論文が投稿中となっている。さらに著者は6編の関連論文をJ. Mater. Chem. A や Phys. Chem. Chem. Phys. などに発表している。また国際会議で本論文の内容を口頭で3件、ポスターで5件発表している。国内の会議では口頭で2件、ポスターで2件発表している。日本光学会 ナノオブティクス研究グループ研究討論会では招待講演を行った。

審査委員は本論文の内容を中心に面接と公開の論文発表会を行い、著者が論文内容と用いた技法について十分な理解とともに関連する分野についても学識を有し、また将来の研究遂行に対しても十分な能力を持つことを確認することが出来た。以上のことより、審査委員会は本論文の著者が博士(理学)の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する。

2016年3月8日